

REC'D 15 NOV 2000

WIPO

PCT

PCT/JP00/06043

069969

25.09.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6043

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月12日

4

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第289088号

出 願 人

Applicant(s):

水野 彰
日立造船株式会社

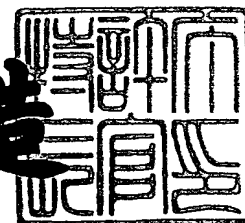
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3087653

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P990620
 【提出日】 平成11年10月12日
 【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊橋市北山町字東浦 2 番地の 1 2 - 4 0 2

【氏名】 水野 彰

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内

【氏名】 市来 正義

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内

【氏名】 近藤 一博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内

【氏名】 古林 通孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内

【氏名】 浜野 修史

【特許出願人】

【住所又は居所】 愛知県豊橋市北山町字東浦 2 番地の 1 2 - 4 0 2

【氏名又は名称】 水野 彰

【特許出願人】

【識別番号】 000005119

【氏名又は名称】 日立造船株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060874

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 瑛之助

【選任した代理人】

【識別番号】 100024418

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 守一

【選任した代理人】

【識別番号】 100079038

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100083149

【弁理士】

【氏名又は名称】 日比 紀彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100069338

【弁理士】

【氏名又は名称】 清末 康子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002820

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図 面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放電電極を備えた触媒ブロック

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも片面に、点状または、交差していてもよい線状もしくは棒状の電極を備えた板状またはシート状の複数の電極付き触媒または担体と、これら電極付き触媒または担体の間および／または外側に配された光触媒とからなる、放電電極を備えた触媒ブロック。

【請求項 2】 電極付き触媒および／または光触媒が、セラミック繊維で構成される板状またはシート状のプレフォーム体からなるマトリックスのセラミック繊維間に、触媒物質を担持した多孔質担体粒子を分散保持させたものである、請求項 1 記載の放電電極を備えた触媒ブロック。

【請求項 3】 電極が、板状またはシート状の触媒または担体の少なくとも片面に、導電性印刷インキをプリントするか、金属粉末を焼結させるか、または金属を蒸着あるいはスパッタリングすることによって形成したものである、請求項 1 または 2 記載の放電電極を備えた触媒ブロック。

【請求項 4】 電極が櫛歯形である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の放電電極を備えた触媒ブロック。

【請求項 5】 櫛歯形の電極が、板状またはシート状の触媒または担体の表裏両面に、裏面電極の各櫛歯が表面電極の各櫛歯とは逆を向くと共に表面電極の各櫛歯の間にそれぞれ位置するように、形成されている、請求項 4 記載の放電電極を備えた触媒ブロック。

【請求項 6】 光触媒が、粒状触媒、平板状または波板状である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の放電電極を備えた触媒ブロック。

【請求項 7】 電極付き触媒または担体が平板状で、光触媒が波板状であり、平板状の電極付き触媒または担体の各端部が波板状の光触媒より突出し、この突出端にて各電極が接続されている、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の放電電極を備えた触媒ブロック。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載の放電電極を備えた触媒ブロックにおいて、電極付き触媒または担体の一对の電極間に電極間間隔 10 mm 当たり 3～50 KV の電圧を 0.04～200 KHz で印加し、両電極間に触媒または担体を介して放電を起こさせて電極付き触媒または担体を活性化することを特徴とする、放電電極を備えた触媒ブロックの使用方法。

【請求項 9】 請求項 1～7 のいずれかに記載の放電電極を備えた触媒ブロックをガス流通経路内に設置して、一对の電極間に電極間間隔 10 mm 当たり 3～50 KV の電圧を 0.04～200 KHz で印加し、両電極間に触媒または担体を介して放電を起こさせて電極付き触媒または担体を活性化し、ガス中の対象成分を接触反応させるガスの触媒反応方法。

【請求項 10】 ガスが燃焼排ガスであり、同ガス中のダイオキシン類を酸化・分解し、一酸化窒素を酸化する、請求項 9 記載の触媒反応方法。

【請求項 11】 ガスが有機性臭気成分を含むガスであり、ガス中の臭気成分を酸化・分解する、請求項 9 記載の触媒反応方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複数の電極付き触媒または担体と、これらの間および／または外側に配された光触媒とからなる、放電電極を備えた触媒ブロックに関する。本発明による放電電極付き触媒ブロックは、例えば、ゴミ焼却炉、各種ボイラー、ディーゼル機関等の排ガスの浄化のための触媒反応に好適に使用される。

【0002】

【従来技術および解決すべき課題】

アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、チタニア、ゼオライト、ジルコニア、酸化亜鉛など多孔質半導体またはそれに各種酸化物を担持させた触媒の少なくとも片面に、点状または、網目状、線状、棒状の電極を備えた平板状触媒または触媒担体は、電極間に高い電圧を印加すると表面放電を起こし、表面の活性化と紫外線の放射を生じることが認められる。そして、この状態で平板状触媒は強い酸化能を示し、接触する有機、無機の被酸化物の殆どを酸化する。

【 0 0 0 3 】

しかし、電極からの放電（電子の流れ）では、電子の衝突による正孔は酸化反応に有効に寄与するが、同時に放射される紫外光エネルギーは必ずしも有効に作用していない。

【 0 0 0 4 】

上記のような放電電極付き担体または触媒は、一般に紫外光などの照射を受けて酸化活性が発現するいわゆる光触媒性能を有するが、表面放電作用で既に活性化されており、さらに紫外光の照射を受けても大幅な活性向上を示さないことがある。すなわち、表面放電現象で放射される紫外光エネルギーは酸化反応に有効に活かされない。

【 0 0 0 5 】

本発明は、このような問題を解決することを課題とするものである。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも片面に、点状または、交差していてもよい線状もしくは棒状の電極を備えた板状またはシート状の複数の電極付き触媒または担体と、これら電極付き触媒または担体の間および／または外側に配された光触媒とからなる放電電極を備えた触媒ブロックを提供する。

【 0 0 0 7 】

上記触媒ブロックにおいて、板状またはシート状の触媒または担体とは、クロス状、ボード状、ペーパー状などのものも含む。好ましい電極付き担体は、セラミック繊維で構成される板状またはシート状のプレフォーム体からなるマトリックスのセラミック繊維間に、多孔質担体粒子を分散保持させたものである。多孔質担体は、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、チタニア、ゼオライト、ジルコニア、酸化亜鉛などであってよい。

【 0 0 0 8 】

上記触媒ブロックにおいて、好ましい電極付き触媒および光触媒は、セラミック繊維で構成される板状またはシート状のプレフォーム体からなるマトリックスのセラミック繊維間に、触媒物質を担持した多孔質担体粒子を分散保持させたも

のである。但し、光触媒は、例えば粒状触媒、平板状または波板状のものであってもよい。触媒物質は、バナジウム、タングステン、モリブデン、チタン等の金属の酸化物、あるいは金、銀、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム等の金属もしくはその酸化物であってよい。

【0009】

上記触媒ブロックにおいて、好ましい電極は、板状またはシート状の触媒または担体の少なくとも片面に、導電性印刷インキをプリントするか、金属粉末を焼結させるか、または金属を蒸着あるいはスパッタリングすることによって形成したものである。

【0010】

電極の好ましい形状は櫛歯形であり、櫛歯形の電極は、好ましくは、板状またはシート状の触媒または担体の表裏両面に、裏面電極の各櫛歯が表面電極の各櫛歯とは逆を向くと共に表面電極の各櫛歯の間にそれぞれ位置するように、形成されている。

【0011】

好ましい触媒ブロックは、電極付き触媒または担体が平板状で、光触媒が波板状であり、電極付き触媒または担体と光触媒とが交互に重ね合わされ、全体としてハニカム状をなすものである。このようなハニカム状触媒ブロックにおいては、好ましくは、平板状の電極付き触媒または担体のガス流れ方向の各端部は、波板状の光触媒より突出し、この突出端にて櫛形電極の各背部分どうしが電極接続部材を介して接続される。電極接続部材としてはワイヤー、バー、シャフト、ベルトなどの形状の導電材が用いられる。電極接続部材が突出端にて櫛形電極の各背部分どうしを串差状に貫通または横断する構造により、隣接電極どうしが接続される。触媒使用時に、電極や電極接続部材の酸化などにより電氣的接触が不良になる可能性を考慮すれば、電極接続部材は複数設けることが好ましい。

【0012】

上記構成の放電電極付き触媒ブロックにおいては、その電極付き触媒または担体の一对の電極間に電極間隔10mm当たり3~50KVの電圧を0.04~200KHzで印加し、両電極間に触媒または担体を介して放電を起こさせるこ

とによって、電極付き触媒または担体を活性化させることができる。

【0013】

上記構成の放電電極付き触媒ブロックは、例えば、これをガス流通経路内に設置して、一对の電極間に上記条件で電圧を印加し、両電極間に触媒または担体を介して放電を起こさせることによって、電極付き触媒または担体を活性化させ、ガス中の対象成分を接触反応させるガスの触媒反応方法に使用される。

【0014】

ガスの触媒反応方法の具体例は、放電電極付き触媒ブロックを燃焼排ガス流通経路内に設置し、同ガス中のダイオキシシン類を酸化・分解し、一酸化窒素を酸化する方法や、放電電極付き触媒ブロックを有機性臭気成分含有ガス流通経路内に設置し、同ガス中の臭気成分を酸化・分解する方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明を実施例により具体的に説明する。

【0016】

日本無機社製セラミックペーパー（MCS-05：厚さ0.5mm）に石原産業社製チタニアゾル（CSN-30：固形分濃度32wt%）を含浸させ、次いでこれを120℃で乾燥しさらに空气中450℃で5時間焼成して、チタニア分を140g/m²保持した120mm×55mmのチタニア含浸平板を製作した。

【0017】

また、日本無機社製セラミックスペーパー（MCS-025：厚さ0.25mm）を上記と同様のチタニアゾルに浸漬し、同ペーパーを湿潤状態でアルミニウム製の波形の型板に張り付け、そのまま120℃で乾燥し、乾燥品を型板から剥して450℃、5時間焼成し、図3に示すような、チタニア分70g/m²を保有する100mm×55mmのチタニア含浸波板を製作した。

【0018】

これら平板および波板を3%硝酸水溶液にそれぞれ14時間浸漬した後、流水中で10時間洗浄し、次いで120℃乾燥して、平板状担体および波板状担体を

得た。

【0019】

さらに、これら担体を、石原産業社製チタニアゾル（STS-01：固形分33wt%）を純水で3倍に希釈した液に浸漬し、120℃で乾燥し、空气中300℃で1時間、450℃で1時間および520℃で1時間それぞれ焼成し、光触媒活性を有する平板状触媒および波板状触媒を得た。

【0020】

次に、上記平板状触媒(1)の表面に、銀を含むペースト状導電性インキ（日本アチソン社製、SS-24807）を図4に示すパターンでスクリーン印刷した。この印刷ペーストを空气中で150℃で1時間加熱して硬化させた。こうして平板状触媒の表面に櫛歯形の表面電極(2)を形成した。その後、同触媒の裏面に、上記銀ペーストを、表面電極と同じパターンでかつその各櫛歯が表面電極の櫛歯とは逆を向くと共に表面電極の櫛歯間のちょうど中央に位置するように、スクリーン印刷し、上記と同じ条件で硬化させた。こうして平板状触媒の裏面に櫛歯形の裏面電極(3)を形成した。得られた電極付き平板状触媒(4)の表裏透視図を図4に示す。

【0021】

次いで、図1に示すように、複数枚の平板状電極付き触媒(4)と、複数枚の上記波板状光触媒(5)とを交互に重合せ、これらを囲い枠(6)で束ねた。囲い枠(6)は、厚さ1mmのセラミックスペーパーをシリカコロイドで固めたものである。これらの平板状電極付き触媒(4)のガス流れ方向の両端部は、波板状光触媒(5)より突出している。一方の突出端にて櫛形の表面電極(2)の各背部分どうしが3本の電極接続シャフト(8)を介してそれぞれ接続されている。すなわち、図2に示すように、平板状電極付き触媒(4)の一端部が導電性の接続部材(9)の周側部凹所に強制嵌込まれ、接続部材(9)の中央貫通孔(10)に電極接続シャフト(8)が通され、隣接する接続部材(9)の間にコイル状の導電スプリング(11)が接続部材(9)に接触状に介在されている。平板状電極付き触媒(4)の他方の突出端でも上記と同様に櫛形の裏面電極(3)の各背部分どうしが3本の電極接続シャフト(8)を介してそれぞれ接続されている。

【0022】

こうして放電電極を備えた触媒ブロックを製作した。

【0023】

また、図5に示すように、上記平板状電極付き触媒(4) 2枚と、上記波板状光触媒(5) 3枚を交互に重合せ、これらを囲い枠(6) で束ね、試験用の触媒ブロックを製作した。両外側の波板状光触媒(5) と囲い枠(6) との間のスペースに石英ウール(7) を高密度に詰め、この部分に反応ガスが流れないようにした。また、上記と同様に、波板状光触媒の突出端にて表面電極どうしおよび裏面電極どうしを電極接続シャフト(8) を介して接続した。

【0024】

この試験用触媒ブロックを図6に示す反応試験機(12)の反応管(13)に充填した。反応試験機(12)は、ステンレス鋼製の反応管(13)と、その一端のガス導入室(14)と、他端のガス排出室(15)と、これらを取り囲む恒温室(16)とからなる。平板状電極付き触媒の一方の端部の電極すなわち表面電極と、他方の端部の電極すなわち裏面電極とを交流電源(17)にそれぞれ接続した。反応管(13)壁と試験用触媒ブロックの囲い枠との間のスペースは厚さ3 mmのセラミックスシートでシールした。

【0025】

次いで、100 ppmのNOを含む空気からなる反応ガスを流量 $1.9 \text{ Nm}^3/\text{時}$ で反応試験機(12)に通し、交流電圧10 KVを60 Hzで印加し、反応温度 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で、NOの酸化性能を化学発光方法によって測定した。

【0026】

また、NO含有空気からなる反応ガスを、100 ppmの α -クロロトルエンを含む空気からなる反応ガスに代えた以外、上記と同様にして α -クロロトルエンの分解性に対する放電効果を水素炎分解ガスクロマトグラフ法によって計測した。

【0027】

得られた結果を表1、図7および図8に示す。これらから明らかなように、電圧印加により高いNO酸化性、 α -クロロトルエン分解性が発現した。

【0028】

【表 1】

酸化・分解性能

	NO酸化		0-クロロトルエン分解	
反応温度 (°C)	放電なし	放電あり	放電なし	放電あり
100	3	79	2	78
130	7	81	7	83
160	11	84	12	85
200	14	85	16	85

【0029】

【発明の効果】

本発明による構造の触媒を使用すれば、電極付き触媒で発生した紫外線は通常の光触媒の活性化に有効に作用する。また、光触媒は電極付き触媒どうしに必要な間隙を設けるためのスペイサーの役割も果たす。

【0030】

したがって、本発明によれば、例えば、ゴミ焼却炉、各種ボイラー、ディーゼル機関等の排ガスの浄化のための触媒反応に好適に使用される、新規構造の放電電極付き触媒または触媒担体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 (a) は実施例による放電電極付き触媒ブロックの平面図、図 1 (b) はその正面図、図 1 (c) はその垂直横断面図である。

【図 2】 図 2 は電極付き触媒の表面電極どうしの接続状態を示す断面図である。

【図 3】 図 3 (a) は光触媒用の波板状担体を示す平面図、図 3 (b) はその側面図である。

【図 4】 図 4 は板状電極付き触媒の表裏両面に櫛歯形電極を設置した形態を示す裏表透視図である。

【図 5】 図 5 (a) は試験用の触媒ブロックを示す正面図、図 5 (b) はその垂直横断面図である。

【図 6】 図 6 は反応試験機を示す概略図である。

【図 7】 図 7 は反応温度と NO 酸化反応率の関係を示すグラフである。

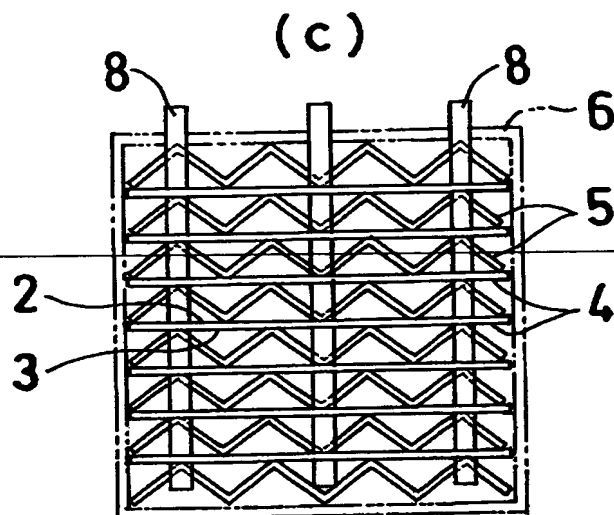
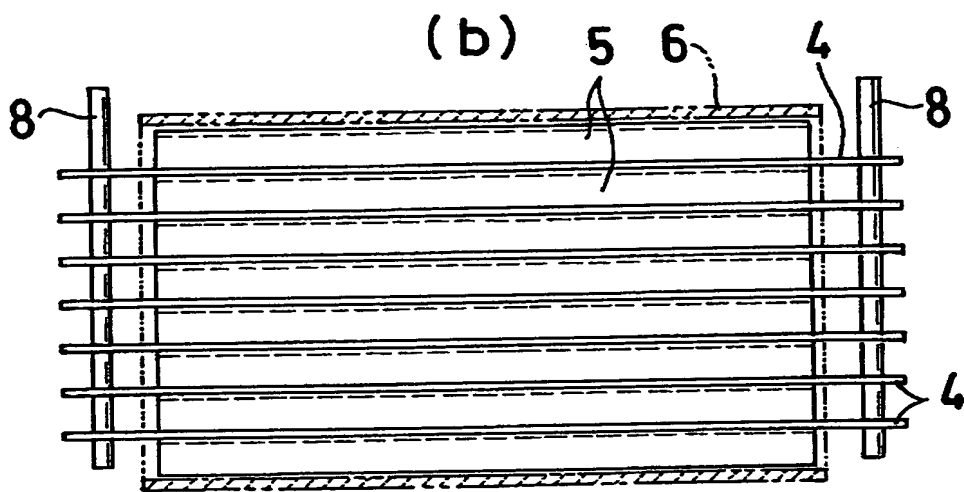
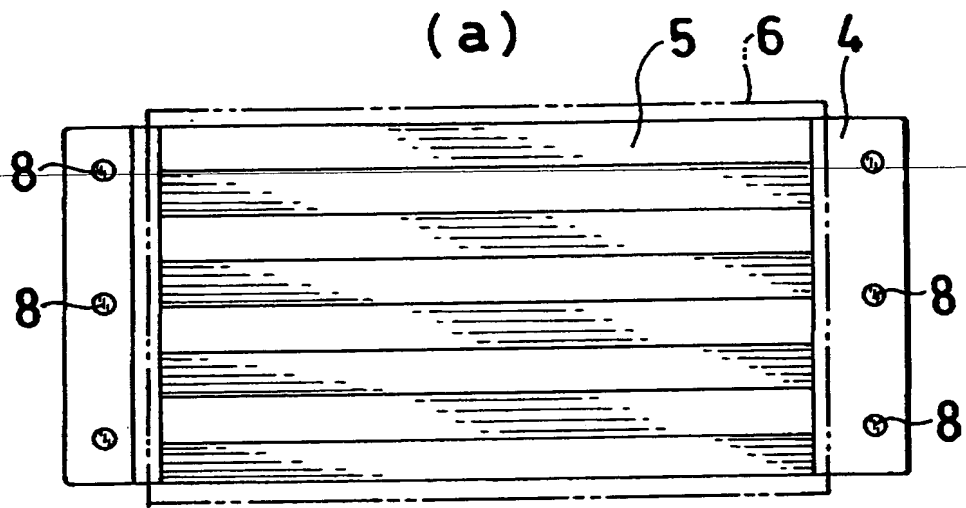
【図 8】 図 8 は反応温度と o-クロロトルエン分解反応率の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

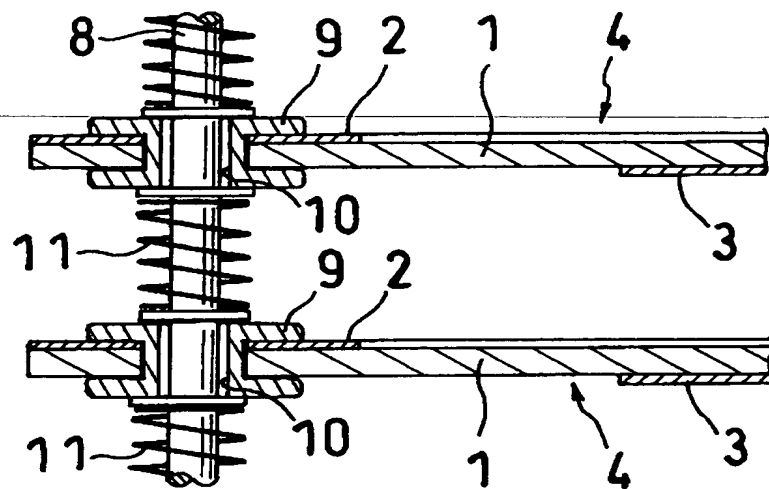
- (1) : 平板状触媒
- (3) : 表面電極
- (4) : 裏面電極
- (5) : 電極付き平板状触媒
- (5) : 波板状光触媒
- (6) : 囲い枠
- (8) : 電極接続シャフト
- (9) : 接続部材
- (11) : 導電スプリング
- (12) : 反応試験機
- (13) : 反応管
- (17) : 交流電源

【書類名】 図面

【図 1】

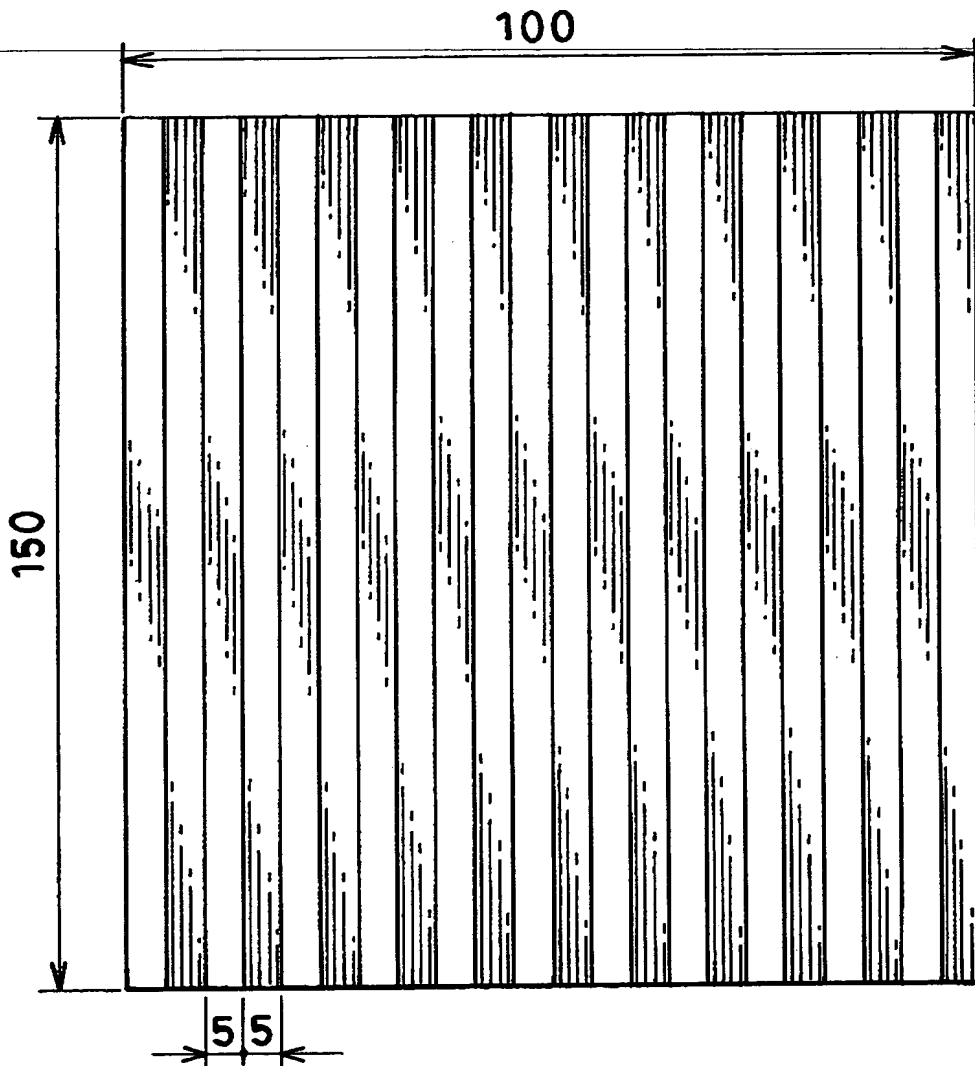


【図 2】

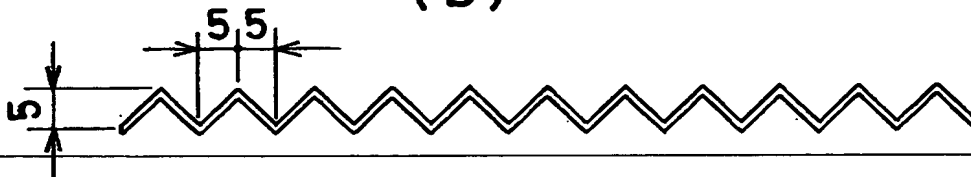


【图 3】

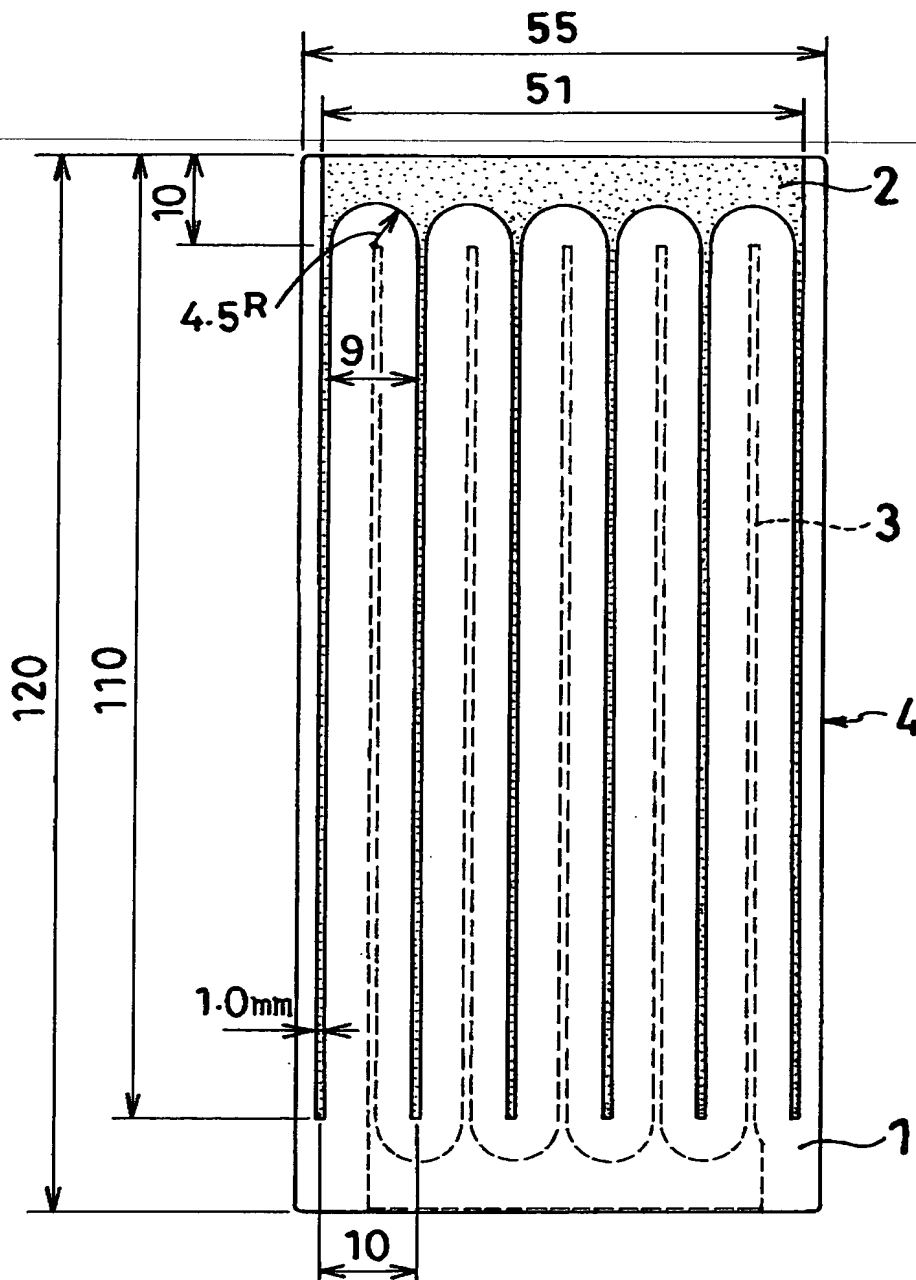
(a)



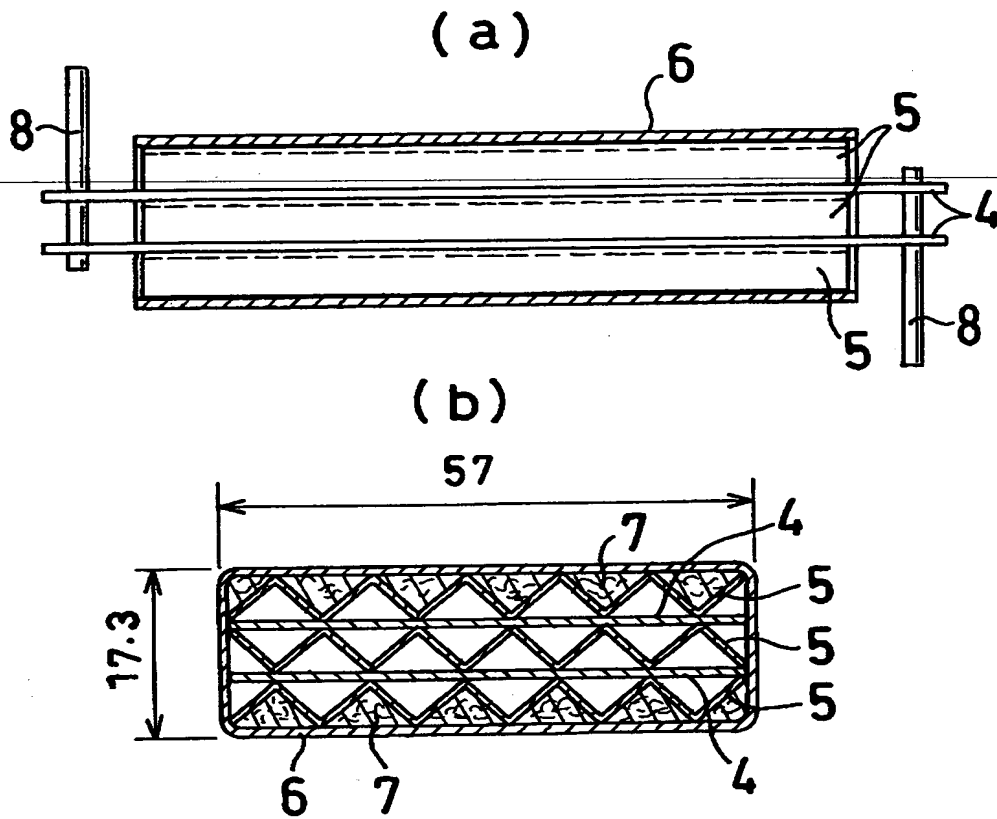
(b)



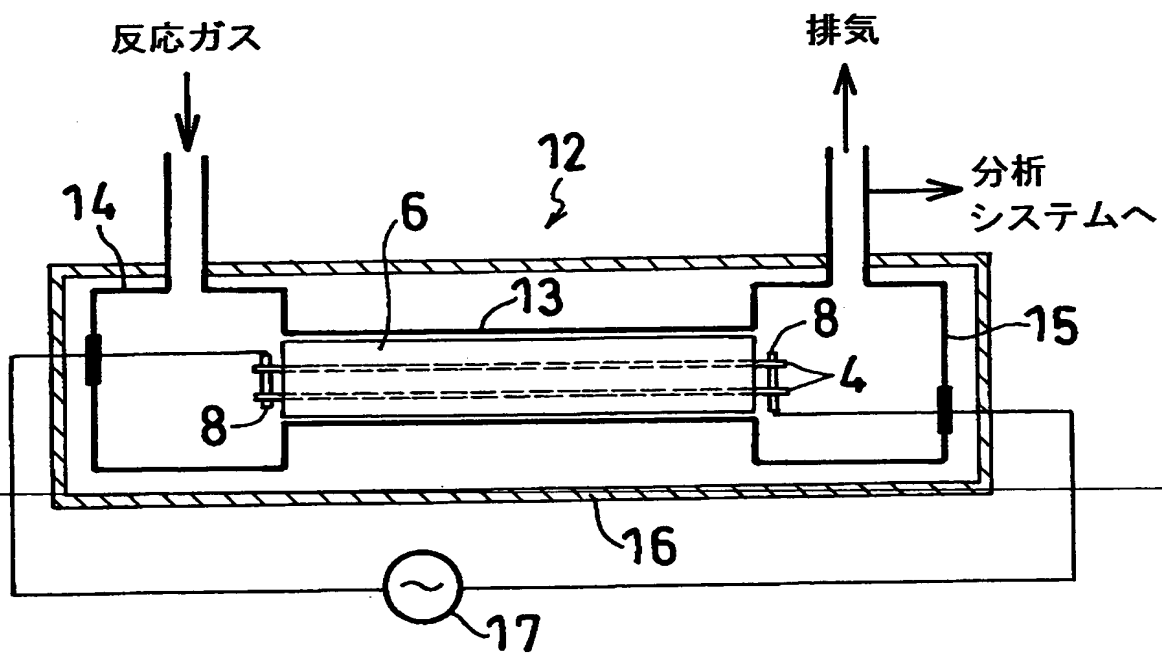
【図 4】



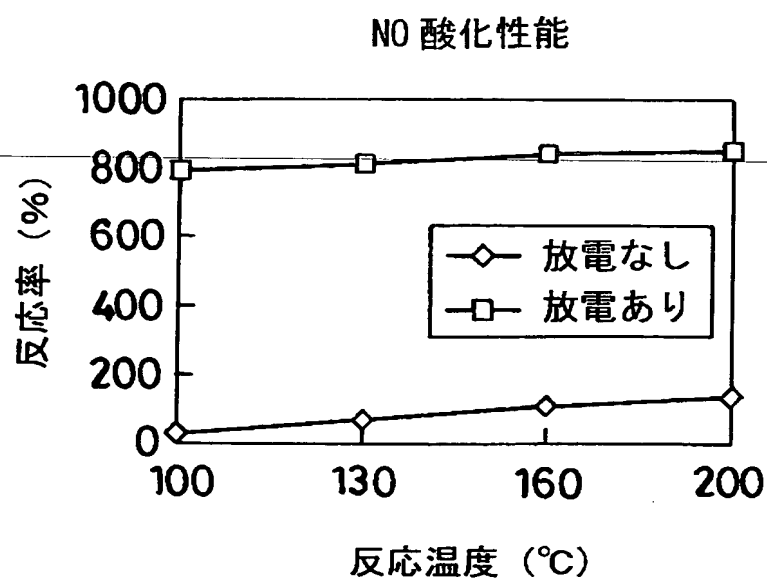
【図5】



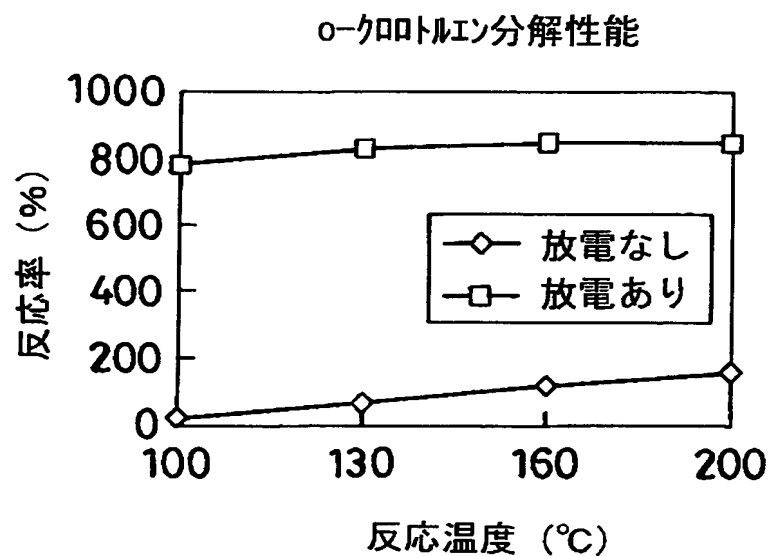
【図6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 少なくとも片面に、点状または、交差していてもよい線状もしくは棒状の電極42,3を備えた板状またはシート状の複数の電極付き触媒4 または担体と、これら電極付き触媒または担体の間および／または外側に配された光触媒5 とからなる、放電電極を備えた触媒ブロックである。

【効果】 電極付き触媒で発生した紫外線は通常の光触媒の活性化に有効に作用する。また、光触媒は電極付き触媒どうしに必要な間隙を設けるためのスペイサーの役割も果たす。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第289088号
受付番号	59900993277
書類名	特許願
担当官	清水 スズ子 1350
作成日	平成11年10月18日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000193531

【住所又は居所】

愛知県豊橋市北山町字東浦2番地の1(2-402)

【氏名又は名称】

水野 彰

【特許出願人】

【識別番号】

000005119

【住所又は居所】

大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号

【氏名又は名称】

日立造船株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100060874

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番18号
イナバビル3階 岸本 瑛之助特許事務所

【氏名又は名称】

岸本 瑛之助

【選任した代理人】

【識別番号】

100024418

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番18号
イナバビル3階 岸本 瑛之助特許事務所

【氏名又は名称】

岸本 守一

【選任した代理人】

【識別番号】

100079038

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番18号
イナバビル3階 岸本 瑛之助特許事務所

【氏名又は名称】

渡邊 彰

【選任した代理人】

【識別番号】

100083149

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番18号
イナバビル3階 岸本 瑛之助特許事務所

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】	日比 紀彦
【選任した代理人】	
【識別番号】	100069338
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区西心斎橋 1 丁目 13 番 18 号 イナバビル 3 階 岸本 瑛之助特許事務所
【氏名又は名称】	清末 康子

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005119]

1. 変更年月日 1997年12月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号

氏 名 日立造船株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000193531]

1. 変更年月日 1990年 9月 1日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 愛知県豊橋市北山町字東浦2番地の1 (2-402)
 氏 名 水野 彰

2. 変更年月日 2000年 6月19日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 愛知県名古屋市中区金山一丁目4番2号 (アーバンラフレ金山
 1202号)
 氏 名 水野 彰